

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-026594

(43)Date of publication of application : 27.01.1998

(51)Int.Cl.

G01N 25/20
G01K 17/00
// H01L 21/205
H01L 21/3065

(21)Application number : 08-182051

(71)Applicant : NIKON CORP

(22)Date of filing : 11.07.1996

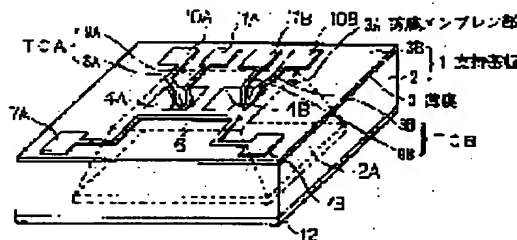
(72)Inventor : SUZUKI YOSHIHIKO

(54) THERMAL ANALYSIS ELEMENT AND ITS MANUFACTURE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a thermal analysis element for satisfactorily thermally analyzing a trace amount of sample.

SOLUTION: A frame-like board 2 having a predetermined thickness is covered with a thin film 3, and sample cells 4A, 4B for containing and holding samples are formed in a thin film membrane 3A having a cavity at a bottom of a center of the film 3. A thin film heater 6 for heating the samples in the cells 4A, 4B and thin film thermocouples TCA, TCB for sensing temperature changes upon absorbing or generating of heats of the samples are formed on the membrane 3A. A thermal capacity of the membrane 3A at the center of the film 3 is extremely reduced as compared with that of a peripheral region. Thus, even if trace amounts of samples exist in the cells 4A, 4B, temperature of the membrane 3A changes with satisfactory sensitivity upon absorbing or generating of the heats of the samples, and heat absorbing or generating reaction of the sample can be accurately detected.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-26594

(43) 公開日 平成10年(1998) 1月27日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 1 N 25/20			G 0 1 N 25/20	A
G 0 1 K 17/00			G 0 1 K 17/00	A
// H 0 1 L 21/205			H 0 1 L 21/205	
21/3065			21/302	A

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平8-182051

(22) 出願日 平成8年(1996) 7月11日

(71) 出願人 000004112

株式会社ニコン

東京都千代田区丸の内3丁目2番3号

(72) 発明者 鈴木 美彦

東京都千代田区丸の内3丁目2番3号 株式会社ニコン内

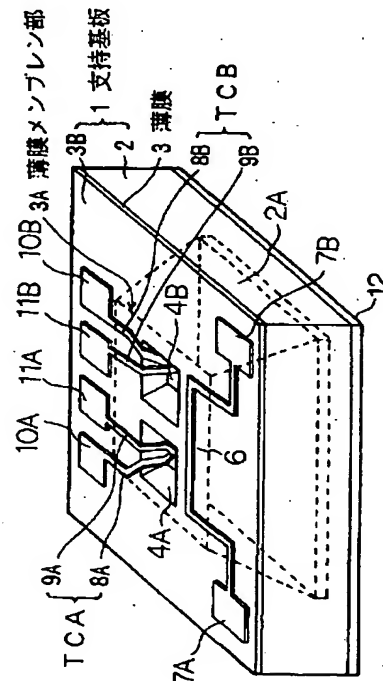
(74) 代理人 弁理士 大森 聡

(54) 【発明の名称】 熱分析用素子及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 極微量の試料の熱分析を良好に行える熱分析用素子を得る。

【解決手段】 所定の肉厚の枠状基板2上に薄膜3が被着され、薄膜3の中央部の底部が空洞の薄膜メンブレン部3Aに試料を収容保持するための試料セル4A、4Bが形成されている。薄膜メンブレン部3A上には、試料セル4A、4B内の試料を加熱するための薄膜ヒータ6と、試料の吸発熱に伴う温度変化を検知するための薄膜熱電対TCA、TCBとが形成されている。薄膜3の中央部の薄膜メンブレン部3Aの熱容量が周辺の領域に比べて極端に小さくなっている。このため、試料セル4A、4B内に極微量の試料しか存在しない場合でも、薄膜メンブレン部3Aの温度が試料の吸発熱に伴って感度良く変化し、試料の吸発熱反応を正確に検出できる。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 試料を加熱又は冷却しながら該試料の温度を検出するための熱分析用素子であって、所定の支持体に周囲を拘束された状態で支持されると共に、表面上に前記試料が保持される保持部を有する薄膜体と、

該薄膜体の表面に沿って形成され、該薄膜体上に保持される試料を加熱又は冷却するための温度制御体と、前記試料の温度変化を感知するための感熱体と、を備えたことを特徴とする熱分析用素子。

【請求項 2】 請求項 1 記載の熱分析用素子であって、前記薄膜体の前記試料の保持部は、前記薄膜体上に所定の間隔を隔てて複数形成され、

前記温度制御体は、薄膜体上に保持される複数の試料を均一に加熱又は冷却するよう前記複数の試料の保持部に沿って形成されていることを特徴とする熱分析用素子。

【請求項 3】 請求項 1 又は 2 記載の熱分析用素子であって、

前記薄膜体の前記試料の保持部は、凹状に形成されていることを特徴とする熱分析用素子。

【請求項 4】 請求項 1、2 又は 3 記載の熱分析用素子であって、

前記温度制御体は、前記薄膜体上に形成された抵抗発熱体又はペルチェ素子であることを特徴とする熱分析用素子。

【請求項 5】 請求項 1、2 又は 3 記載の熱分析用素子であって、

前記感熱体は、前記薄膜体上に形成された薄膜熱電対であることを特徴とする熱分析用素子。

【請求項 6】 試料を加熱又は冷却しながら該試料の温度を検出するための熱分析用素子の製造方法であって、所定の基板上に前記試料が投入される凹状の窪み部を形成し、

該凹状の窪み部の内面を含む前記基板上に薄膜体を形成し、

該薄膜体上に、前記窪み部に收容される試料を加熱又は冷却するための温度制御体、及び前記試料の温度を感知するための薄膜熱電対を形成し、

しかる後、前記基板の前記凹状の窪み部の裏面側で前記薄膜体の裏面が露出するよう前記基板の一部を除去して、前記基板上に周囲が拘束された熱容量の小さな試料セルを形成する、ことを特徴とする熱分析用素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は熱分析用素子及びその製造方法に関し、特に、極微量の物質の熱分析を可能にする熱分析用素子とその素子の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来より、物質の熱的な性質を解析した

り、又は物質を同定したりする方法として、解析等すべき物質の試料と熱的に安定な物質とを一定の温度上昇率で加熱し、両物質の間に生じる温度差から熱的性質を分析する、所謂示差熱分析 (DTA) や示差走査熱量計測 (DSC) が知られている。図 9 は、それらの熱分析法に使用される分析装置の一部の概略構成図である。なお、実際の熱分析では、図 9 の構成の装置が 1 対使用されるが、同一構成のため省略して説明する。図 9 に示すように、熱分析に当たって第 1 の坩堝 41 及び不図示の第 2 の坩堝が用意され、第 1 の坩堝 41 に分析対象となる物質の試料 40 を、第 2 の坩堝に分析温度域、例えば室温から 700℃ の範囲で熱安定性の高い物質の試料 (標準試料) を投入する。そして、第 1 の坩堝 41 を外部に設けられたヒータ 42A、42B によって所定の温度上昇率で加熱昇温し、この間、坩堝 41 の温度を熱電対 43 によって計測する。これと並行して、第 2 の坩堝も対応する温度上昇率で加熱昇温されて、温度が計測される。

【0003】 それら 2 つの坩堝を加熱昇温する過程で、第 2 の坩堝内に投入した標準試料は熱的な異常を示さないが、第 1 の坩堝 41 内に投入した分析対象の試料は加熱により相転移、分解、融解等の変化を起こす。分析試料に相転移等の変化が起これば、その変化が起これる温度で発生する吸熱又は発熱により、それら 2 つの坩堝間に温度差が生じる。このため、前述のように 2 つの坩堝の温度を検出すれば、分析対象の試料の熱的性質を解析して、相図を作成したり、材料を同定したりすることが可能となる。

【0004】 なお、その分析温度域で熱安定な標準試料としては、例えばアルミナセラミックス (Al_2O_3) の粒子等が挙げられる。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 上記の如く従来の図 9 に示した分析装置では、分析対象の試料 40 が坩堝 41 内に投入されて加熱される。しかしながら、通常坩堝 41 の熱容量は比較的大きいため、試料 40 の吸発熱反応を高感度に坩堝温度から検出するには、十分な量 (熱容量) の試料を用意しなければならなかった。具体的に、従来の熱分析に使用される坩堝は小さいもので内径が 1 cm 前後あり、試料重量として最低 1 mg ~ 1 g 程度は必要とされていた。

【0006】 これに対して、実際の物質の熱分析に当たっては、剥離片や破片又は直径 100 μm 前後の微粒子等、試料重量が 1 μg ~ 1 mg 程度の極微量の試料しか用意できない場合がある。このような場合、従来の分析装置では、分析対象の試料の吸発熱反応を正確に検出できず、熱分析を精度良く行えないという不都合があった。

【0007】 本発明は斯かる点に鑑み、極微量の試料しか得られない場合でも、熱分析を良好に行えるようにす

る新規な熱分析用素子及びその製造方法を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明による熱分析用素子は、例えば図1に示すように、試料を加熱又は冷却しながらこの試料の温度を検出するための熱分析用素子であって、所定の支持体(1)に周囲を拘束された状態で支持されると共に、表面上にその試料が保持される保持部(4A)を有する薄膜体(3A)と、この薄膜体(3A)の表面に沿って形成され、この薄膜体(3A)上に保持される試料を加熱又は冷却するための温度制御体(6)と、その試料の温度変化を感知するための感熱体(TCA)と、を備えたものである。

【0009】斯かる本発明によれば、支持体(1)に周囲を拘束された状態で薄膜体(3A)が支持され、試料の保持部の熱容量がかなり小さく設定されている。そして、この熱容量の小さな試料の保持部上に試料を保持して、試料の加熱又は冷却を行うので、極微量の試料しか用意できない場合でも、試料が保持される薄膜体(3A)の温度を試料の吸発熱(熱変化)に伴って高感度に変化させることができる。このため、極微量の試料の吸発熱反応に伴う薄膜体(3A)の温度変化を感熱体(TCA)により正確に検出でき、熱分析を精度良く行える。

【0010】この本発明において、薄膜体(3A)のその試料の保持部は、その薄膜体(3A)上に所定の間隔を隔てて複数(4A, 4B)形成され、温度制御体

(6)は、その薄膜体(3A)上に保持される複数の試料を均一に加熱又は冷却するようそれら複数の試料の保持部(4A, 4B)に沿って形成されていることが望ましい。物質の熱的性質を分析する熱分析では、通常は分析対象となる試料と標準試料とを一定の温度変化率で加熱又は冷却し、両試料間に生じる温度差から分析対象の試料の熱的性質を解析する。そのため、薄膜体(3A)上に試料の保持部を複数形成すれば、その分析対象の試料と標準試料との加熱又は冷却を共通の薄膜体(3A)上で行うことができ、分析に使用する素子が1つで済む。更に、それらの試料を共通の温度制御体(6)を用いて同時に昇温又は降温できる。また特に、薄膜体(3A)に試料の保持部を3箇所以上形成すれば、標準試料と同時に複数種の分析試料の加熱を行え、複数種の物質の熱分析を行えるようになる。従って、その感熱体も試料の保持部(4A, 4B)に対応して複数(TCA, TCB)設けることが望ましい。

【0011】また、薄膜体(3A)上のその試料の保持部は、凹状に形成されていることが望ましい。試料の保持部を凹状に形成すると、例えば試料の加熱によって試料が融解した場合、融解した試料の薄膜体(3A)外、ひいては本熱分析用の素子外への漏出を防止できる。また、本発明において、その温度制御体の一例は、薄膜体

(3A)上に形成された抵抗発熱体又はペルチェ素子であり、その感熱体の一例は、薄膜体(3A)上に形成された薄膜熱電対である。抵抗発熱体によって試料が加熱され、ペルチェ素子によって試料が冷却される。これらは、半導体製造技術等を適用して高い精度で形成できる。

【0012】また、本発明の製造方法は、例えば図5に示すように、試料を加熱又は冷却しながらこの試料の温度を検出するための熱分析用素子の製造方法であって、所定の基板(2S)上にその試料が投入される凹状の窪み部(24A)を形成し、この凹状の窪み部の内面を含む基板(2S)上に薄膜体(3)を形成し、この薄膜体上に、その窪み部に収容される試料を加熱又は冷却するための温度制御体(6)、及びその試料の温度を感知するための薄膜熱電対(TCA)を形成し、しかる後、その基板のその凹状の窪み部の裏面側で薄膜体(3)の裏面が露出するようその基板(2S)の一部を除去して、その基板(2S)上に周囲が拘束された熱容量の小さな試料セル(4A)を形成するものである。

【0013】斯かる本発明では、フォトリソグラフィやエッチングプロセス等の既存の半導体製造技術を適用して、本発明による熱分析用素子を簡単且つ高精度に製作できる。

【0014】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態の一例を図面を参照して説明する。本例の熱分析用素子は、極微量の物質、例えば重量 $1\mu\text{g}\sim 1\text{mg}$ 程度の物質の熱分析を可能とするものである。図1は本例の熱分析用素子の概略構成を示す斜視図、図2はその熱分析用素子の平面図である。図1及び図2において、本例の熱分析用素子は基本的に、所定の肉厚を有するシリコン基板よりなる枠状基板2の表面及び裏面にそれぞれ薄膜3及び薄膜12を被着して構成されている。枠状基板2の略中央には表裏面間を貫通する角錐台状の孔2Aが形成されている。薄膜3は、枠状基板2の表面上に孔2Aの開口を塞いで設けられており、薄膜3中で孔2Aの開口を塞ぐ部分を「薄膜メンブレン部3A」と呼び、それ以外の部分を「固定部3B」と呼ぶ。この場合、薄膜メンブレン部3Aが本発明の薄膜体に対応し、固定部3B及び枠状基板2よりなる支持基板1が本発明の支持体に対応し、薄膜メンブレン部3Aは支持基板1に周囲を拘束された状態で支持されている。

【0015】本例では、枠状基板2と薄膜3との肉厚比は500:1程度に設定されている。一例として、枠状基板2の肉厚は $400\mu\text{m}$ 、薄膜3の肉厚は 700nm である。このため、薄膜3周辺の固定部3Bを含む支持基板1の熱容量に対して、薄膜3中央の薄膜メンブレン部3Aの熱容量は極めて小さくされている。

【0016】また、薄膜3の中央の薄膜メンブレン部3Aに、試料を収容・保持するための2つの凹状の試料セ

ル4A、4Bが一体的に形成されている。図3は図2のAA線に沿う断面図、図4は図2のBB線に沿う断面図であり、これら図3及び図4に示すように、薄膜3は2層の窒化珪素膜22A、25Aよりなる。同様に薄膜12も2層の窒化珪素膜22B、25Bより形成されている。そして、薄膜メンブレン部3A内で下層の窒化珪素膜22Aを部分的に除去して、上層の窒化珪素膜25Aを枠状基板2の内側に略角錐台状に隆起させて凹状部5A、5Bが形成され、これらの凹状部5A、5Bの内側に試料を収容するための空間である試料セル4A、4Bが区画形成される。この場合、一例として、薄膜メンブレン部3Aは500 μ m角で厚さが700nm(0.7 μ m)程度の窒化珪素膜22A、25Aより形成されている。薄膜メンブレン部3Aには部分的に薄い領域があり、且つ窒化珪素の密度は約3.2g/cm³であるため、薄膜メンブレン部3Aの重量は約0.56 μ g以下となり、微量な試料の熱変化に対して高感度に温度が変化する作用を持つ。また、試料セル4A、4Bの寸法は、分析対象となる試料(試料重量1 μ g~1mg)に対応して、おおよそ薄膜3と同じ面内での縦横の寸法が約200 μ m角程度で、深さが約100 μ m程度で形成されている。従って、直径が100 μ m程度の試料は試料セル4A、4B内に安定に保持できる。

【0017】更に、図1及び図2に示すように、薄膜3の表面上には、試料セル4A、4Bに投入された試料を加熱昇温するための薄膜ヒータ6と、試料セル4A、4B内の試料の温度を各々検出するための薄膜熱電対TCA、TCBと、が形成されている。薄膜ヒータ6は、ニクロム(NiCr)、鉄クロム(FeCr)等の抵抗発熱材料を薄膜3上に所定のパターンで成膜して形成される。また、薄膜ヒータ6の中央部は、薄膜メンブレン部3A上で試料セル4A、4Bに近接して、且つ試料セル4A、4Bの配列方向に沿って延びており、試料セル4A、4B内に供給された試料を同時にほぼ同じ熱エネルギーで加熱昇温できるようになっている。

【0018】また、一方の薄膜熱電対TCAは、薄膜3上で支持基板1上から試料セル4Aにかけて所定幅の薄膜状の熱電対素線8A及び熱電対素線9Aを被着して形成され、同様に他方の薄膜熱電対TCBも、薄膜熱電対TCBと対称に支持基板1上から試料セル4Bにかけて熱電対素線8B及び熱電対素線9Bを被着して形成されている。本例では、熱電対素線8A、8Bはニクロム(NiCr)よりなり、熱電対素線9A、9Bはチタン(Ti)よりなり、薄膜熱電対TCA、TCBの接合接点(測温接点)は試料セル4A、4Bの底面上に設けられ、開放接点(参照接点)は支持基板1上に設けられている。

【0019】そして、薄膜熱電対TCA、TCBの開放接点は、試料セル4A、4Bを挟んで薄膜ヒータ6と反対側に並べて設けられている。薄膜熱電対TCA、TC

Bの開放接点間には、薄膜メンブレン部3A(試料セル4A、4B)と支持基板1との温度差に対応した熱起電力が発生する。また、薄膜ヒータ6の支持基板1の固定部3B上の両端部には電極パッド7A、7Bが形成され、薄膜熱電対TCAの固定部3B上の開放接点にはそれぞれ電極パッド10A及び11Aが形成され、他方の薄膜熱電対TCBの開放接点にも電極パッド10B及び11Bが形成されている。電極パッド7A、7Bは不図示のリード線を介して外部の電源に接続され、電極パッド10A、11A及び10B、11Bはそれぞれ外部の増幅器に接続されるもので、これらの電極パッドはリード線のボンディングに支障を来さない大きさで形成される。電極パッド7A、7B、10A、11A、10B、11Bは、ボンディング時の圧力によって薄膜メンブレン部3Aを破損させないように、支持基板1上の固定部3Bに形成されている。

【0020】次に、図5を参照して、本例の熱分析用素子の製造方法を実際の製作例と併せて説明する。図5は、図1に示す熱分析用素子を既存の半導体製造技術を適用して製作したときの各工程での概略断面図であり、図5(a)~(d)は図2のAA線に沿う断面図に相当する断面図を、以降の図5(e)~(g)は図2のBB線に沿う断面図に相当する断面図を示している。但し、図5(e)~(g)では、説明の便宜上本来は現れない熱電対素線8Aも表示している。

【0021】先ず、図1の枠状基板2の材料として図5(a)に示すように、3インチ角で厚さ400 μ mのシリコン基板2Sを用意し、用意したシリコン基板2Sの表面及び裏面上にそれぞれCVD法(化学的気相成長法)により窒化珪素膜22A、22Bを成膜する。実際の製作例では、膜厚300nmの窒化珪素膜22A、22Bを形成した。次いで、図5(b)に示すように、シリコン基板2Sの表面上の窒化珪素膜22Aをドライエッチング法によりパターンニングし、図1の試料セル4A、4Bの形成位置に2つの正方形の開口23A、23Bを形成する。実際の製作例では、開口23A、23Bの大きさは200 μ m角程度であった。これにより、シリコン基板2Sの表面は開口23A、23Bを通じて露出している。次に、図5(c)に示すように、水酸化カリウム(KOH)、テトラメチルアンモニウムハイドロオキシド(TMAH)等のシリコン用のエッチング液中にシリコン基板2Sを浸漬して、シリコン基板2Sの開口23A、23B内の表面を異方性エッチングし、シリコン基板2Sの表面の開口23A、23B内に角錐台状の凹部(凹状の窪み)24A、24Bを形成する。実際の製作例では、シリコン基板2Sの表面を(100)面、エッチングの終了面を(111)面として、深さ約100 μ mで断面が台形状の凹部24A、24Bを形成した。このとき、横(水平)方向のエッチングは(111)の結晶面で自動的に終了するため、エッチング時間

を長くしても凹部24A、24Bの深さは或る深さ以上にはならない。本例のように凹部24A、24Bの断面が台形状であると、その上に形成される薄膜3及び薄膜熱電対TCA、TCBの断線等を防止できる。

【0022】シリコン基板2Sの表面に凹部24A、24Bを形成すると、再びシリコン基板2Sの表面及び裏面上にCVD法により窒化珪素膜25A、25Bを成膜する(図5(d))。このとき、シリコン基板2Sの表面側の窒化珪素膜25Aは、窒化珪素膜22Aの表面及び凹部24A、24Bの内面に沿って形成され、2層の窒化珪素膜22A、25によって図1～図4に示した形状の薄膜3が形成される。また、薄膜3中の窒化珪素膜25A上で凹部24A、24Bに沿う凹状部5A、5B内が図1の試料セル4A、4Bとなる。実際の製作例では、窒化珪素膜25A、25Bを膜厚400nmで成膜した。即ち、薄膜3の膜厚は700nmとした。

【0023】次に、図5(e)に示すように、薄膜3上に図1に示す薄膜ヒータ6と薄膜熱電対TCA、TCBとを順にリフトオフ法(目的のパターンを開口部とするレジストパターン上に所定の材料の膜を形成した後、そのレジストパターンと共にその開口部の周囲のその材料の膜を除去することで目的とするパターンを形成する方法)で形成する。実際の製作例では、薄膜ヒータ6は、薄膜3の上層の窒化珪素膜25Aの表面に膜厚100nmでニクロム膜をリフトオフ法により所定のパターンで成膜して形成した。また、薄膜熱電対TCA、TCBは、窒化珪素膜25Aの表面上にニクロム膜よりなる熱電対素線8A、8Bと、チタン膜よりなる熱電対素線9A、9Bとをそれぞれ膜厚100nmで順にリフトオフ法により形成した。このとき、薄膜ヒータ6と共に図1に示す電極パッド7A、7Bを形成し、熱電対素線8A、8Bと一緒に電極パッド10A、10Bを形成し、熱電対素線9A、9Bと共に電極パッド11A、11Bを形成した。これによって、電極パッド7A、7B等の形成工程を別に設ける必要がなくなり、スループット

(生産性)が向上する。なお、薄膜ヒータ6及び薄膜熱電対TCA、TCBの形成の際、薄膜3の裏面全域がシリコン基板2Sの表面に接しているため、そのリフトオフ法による成膜は良好に行われる。

【0024】薄膜3上に薄膜ヒータ6、薄膜熱電対TCA、TCB等が形成された後、シリコン基板2Sの裏面上の窒化珪素膜25B、22Bをドライエッチング法によりパターニングして正方形の開口26を形成し、シリコン基板2Sの裏面を部分的に露出させる(図5(f))。最後に、シリコン基板2Sの開口26内の部分を異方性エッチングして除去し、図5(g)に示すように、シリコン基板2Sの裏面中央部に薄膜3の裏面にまで達する角錐台状の孔2Aを形成する。これによって、シリコン基板2より枠状基板2が形成される。

【0025】また、枠状基板2の内側の孔2A上に周囲

を拘束される状態で支持された薄膜メンブレン部3Aが形成され、薄膜メンブレン部3A内に凹状の試料セル4A、4Bが形成されている。即ち、図1に示されている薄膜ヒータ6及び薄膜熱電対TCA、TCBを備えた熱分析用素子が製作されたことになる。次に、図1の熱分析用素子を用いた熱分析システムの一例につき図6を参照して説明する。

【0026】図6はその熱分析システムの概略構成を示し、この図6において、小型のチャンバ31内に図1の熱分析用素子が収納されている。但し、図6のチャンバ31内では、図1の熱分析用素子中の薄膜ヒータ6、及び薄膜熱電対TCA、TCBのみが示されている。チャンバ31内は真空ポンプ32によって減圧できるように構成され、且つ外部の窒素ボンベ33A及びヘリウムボンベ33Bより、選択的にそれぞれ窒素ガス及びヘリウムガスを所望の圧力でチャンバ31内に供給できるように構成されている。

【0027】図1の熱分析用素子を用いて熱分析を行う場合、分析対象となる試料を一方の試料セル4A内に、分析温度域で熱的に安定な標準試料を他方の試料セル4B内に各々投入する。また、図6において、演算制御用のコンピュータ34の電流制御値がD/A変換器35を介して電源36に供給され、電源36によって薄膜ヒータ6が加熱されている。そして、試料セル4Aの温度に対応する薄膜熱電対TCAの開放接点の電圧が増幅器37A及びA/D変換器38Aを介してコンピュータ34に供給され、試料セル4Bの温度に対応する薄膜熱電対TCBの開放接点の電圧が増幅器37B及びA/D変換器38Bを介してコンピュータ34に供給されている。準備終了後、コンピュータ34によって電源36を制御して薄膜ヒータ6の通電電流を可変し、試料セル4A、4B内の試料を初期温度T₀から一定の温度上昇率で加熱する。この間、試料セル4A、4B内の試料の温度は、対応する薄膜熱電対TCA、TCBを介してコンピュータ34で検出される。

【0028】分析対象の試料の温度が上昇して、例えば融点に達すると、融解熱(吸熱)により分析対象の試料の温度が標準試料の温度よりも低くなる。このとき、図1の薄膜メンブレン部3Aの熱容量は極めて小さく、極微量の試料の熱変化に対しても薄膜メンブレン部3A上の試料セル4Aの温度が高感度に変化するため、その融解熱(吸熱)に伴う温度変化が確実に検出される。

【0029】そして、実際に製作した熱分析用素子を用い、分析対象の試料である直径約80μmのナフタレン粒子、及び標準試料であるアルミナ粒子をそれぞれ図1の試料セル4A及び4Bに収容し、薄膜ヒータ6の通電電流を一定速度で上昇させ、試料セル4A、4Bの温度を観察した。図7は、その場合の試料4A及び4Bの温度の計測結果を示し、この図7において横軸は薄膜ヒータ6への通電時間tを、縦軸は計測された温度Tを示し

ている。また、破線の直線28は標準試料を収容した試料セル4Bの温度変化を示し、実線の曲線27はナフタレン粒子を収容した試料セル4Aの温度変化を示している。この場合、図6のコンピュータ34は、一例として直線28から曲線27を差し引いて試料セル4A、4Bの温度差を示す差分曲線29を求める。この差分曲線29の値が所定の閾値を横切るときの曲線27で示される温度T₁は融点とみなすことができる。そして図7より、ナフタレンの融点が80.5℃であることが確かめられた。

【0030】以上のように、本例の熱分析用素子では、薄肉で極めて熱容量の小さな薄膜メンブレン部3Aをその周囲が拘束された状態で支持基板1に支持し、薄膜メンブレン部3A上に試料セル4A、4Bを形成したので、試料セル4A、4Bに投入される分析対象の試料が極微量であっても、その試料の吸発熱に対して試料セル4A、4Bの温度を高感度に変化させることができる。一例として、薄膜メンブレン部3Aの重量は約0.56μg以下であるため、剥離片、破片、微粒子等の分析対象の試料の重量が1μg〜1mg程度の極微量しかない場合でも、その試料の吸発熱反応を正確に検出できる。

【0031】また本例では、シリコン基板2S上に薄膜3を形成した後、シリコン基板2Sの中央部をエッチングで除去して薄膜メンブレン部3Aを形成したので、極めて薄い薄膜メンブレン部3Aを含む薄膜3を容易に枠状基板2上に形成できる。更に、薄膜3は枠状基板2によって保護され、耐久性及び取扱い性に優れる。また、本例では、薄膜ヒータ6や薄膜熱電対TCA、TCB等を薄膜3上に組み込んでいるので、熱分析の際には、これらに電源や計測器を接続するだけでよく、作業性が極めて良い。

【0032】更に、本例の熱分析用素子は、前述したように既存の半導体製造技術を適用して製作できるので、例えばシリコンウエハ等の単一の基板上に多数の素子を一括して製作でき、大量生産によって素子の低コスト化が可能となる。なお、上記実施の形態では、薄膜メンブレン部3A上に2つの試料セル4A、4Bを形成したが、試料セルの数はこれに限られるものでない。例えば、試料セルを3つ以上形成し、1の試料セルに標準試料を、残りの複数の試料セルにそれぞれ異なる材料の分析対象の試料を投入すれば、複数の分析対象の試料、即ち複数種の物質の熱分析を同時に行うことができる。

【0033】また、上記実施の形態では、試料セル4A、4Bに沿って薄膜ヒータ6を形成したが、試料セル4A、4B毎にヒータを形成し、各々対応する試料セル内の試料を加熱してもよい。但し、図1のように単一の薄膜ヒータ6を用いて複数の試料セルを加熱する構成とすれば、単一の電源のみで試料セル4A、4B内の試料を同時に加熱昇温できる。更に、薄膜熱電対TCA、TCBの代わりに、サーミスタ又は白金抵抗体等を形成

し、これらを使用して試料セルの温度を計測してもよい。また、必要に応じて薄膜メンブレン部3A内の試料セル4A、4Bの裏面に熱電対、又はサーミスタ等を固定してもよい。

【0034】また、上記実施の形態では、試料セル4A、4Bの断面形状を略台形状としたが、試料セルの断面形状もこれに限られるものでなく、例えば略円形状としてもよい。そのためには、図5(c)における異方性エッチングの代わりに、図8に示すようにシリコン基板2Sに対して等方性のエッチングを行って球面状の凹部30A、30Bを形成すればよい。

【0035】また、上記実施の形態では、図1の熱分析用素子の使用法として、各試料セル4A、4Bに供給された試料を加熱昇温させながら試料の吸発熱に伴う試料セル(試料)の温度変化を計測する例を説明したが、逆に試料セル4A、4B内の試料を冷却降温させながら温度変化を計測してもよい。このように、試料セル4A、4B内の試料を冷却降温するには、図1の薄膜メンブレン部3A上に薄膜ヒータ6に代えてペルチェ素子を形成すればよい。

【0036】以上のように、本発明は上述の実施の形態に限定されず、本発明の要旨を逸脱しない範囲で種々の構成を取り得る。

【0037】

【発明の効果】以上のように本発明の熱分析用素子によれば、熱容量の小さな薄膜体上に試料を保持して加熱又は冷却を行うので、試料の吸発熱に伴ってその薄膜体の温度を高感度に変化させ、試料の吸発熱反応を正確に検出できる。このため、剥離片、破片又は微粒子等、極微量の試料しかない場合でも、良好に熱分析を行うことができる。本発明によって、例えば1μg〜1mg程度の極微量の試料の良好な熱分析が可能となる。

【0038】この場合、その試料の保持部をその薄膜体上に複数形成すれば、分析対象の試料と標準試料との加熱等を共通の素子上で並行して行え、それらの温度変化のデータを1つの素子を用いるだけで得ることができる。更に、1つの素子で複数種類の試料の熱分析もできる。また、その試料の保持部を凹状に形成すれば、その試料が融解した場合等に、融解した試料の素子外への漏出を防止できる。

【0039】また、温度制御体として抵抗発熱体又はペルチェ素子を、感熱体として薄膜熱電対を使用すれば、半導体製造技術を適用することによってその薄膜体上に極めて簡単且つ高い精度でその温度制御体及び感熱体を組み込むことができる。また、本発明の製造方法によれば、半導体製造技術を適用して本発明の熱分析用素子を精度良く製作できる。本発明の製造方法は量産に適し、低コスト化を達成できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の熱分析用素子の実施の形態の一例を示

す概略斜視図である。

【図2】図1の熱分析用素子を示す平面図である。

【図3】図2のAA線に沿う断面図である。

【図4】図2のBB線に沿う断面図である。

【図5】図1の熱分析用素子の製造方法の各工程を示す概略断面図である。

【図6】図1の熱分析用素子を用いた熱分析システムの一例を示す一部を切り欠いた概略構成図である。

【図7】図6の熱分析システムを用いてアルミナ粒子とナフタレン粒子とを加熱したときの両者の温度変化の状態を示す特性図である。

【図8】本発明の熱分析用素子の変形例を示す図5(c)に対応する断面図である。

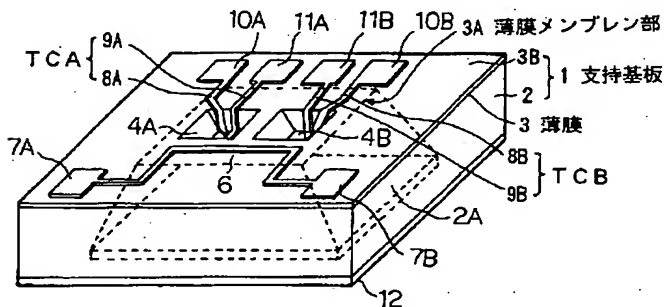
*

*【図9】従来の分析装置を説明するための概略構成図である。

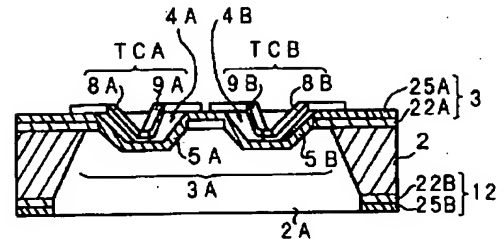
【符号の説明】

- 1 支持基板
- 2 枠状基板
- 2S シリコン基板
- 3 薄膜
- 3A 薄膜メンブレン部
- 3B 固定部
- 4A, 4B 試料セル
- 6 薄膜ヒータ
- TCA, TCB 薄膜熱電対

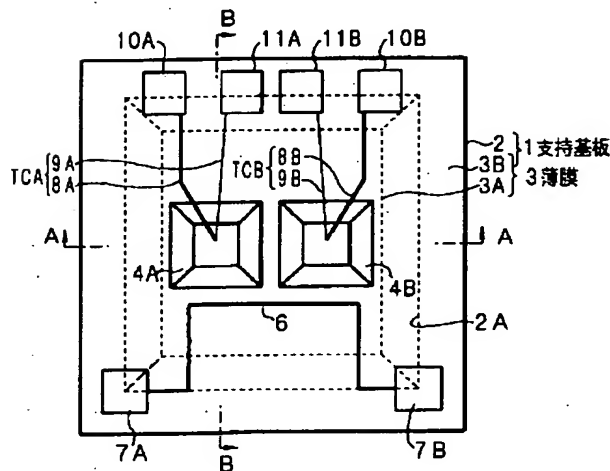
【図1】



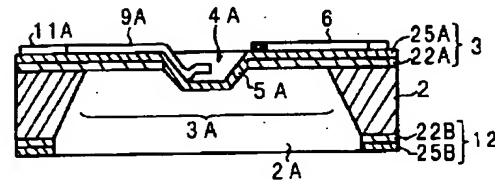
【図3】



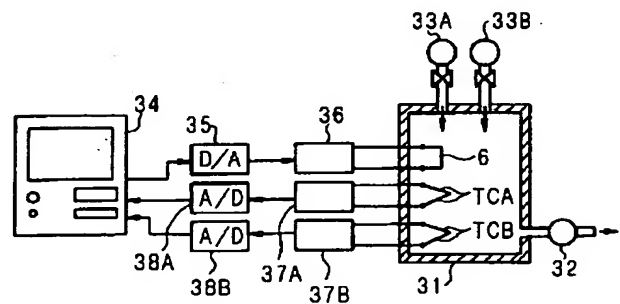
【図2】



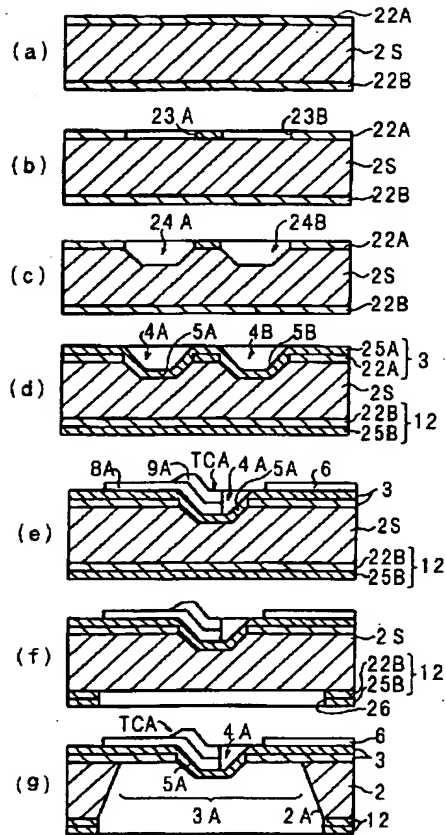
【図4】



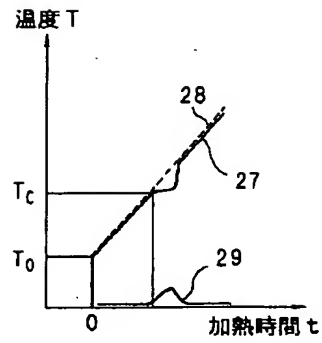
【図6】



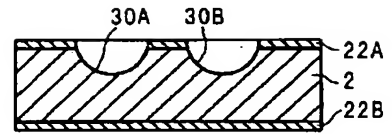
【図5】



【図7】



【図8】



【図9】

